

Finke 26-99-2002

ODOC

952 1621-113901-3

51

Int. Cl.:

B 44 d

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

75 c, 5/08

Behördeneigenthum

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1621 848

Aktenzeichen: P 16 21 848.7 (D-51230)

Anmeldetag: 3. Oktober 1966

Offenlegungstag: 24. Juni 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zum Überziehen von Gegenständen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter:

Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Weickmann, H., Dipl.-Ing.;
Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Smith, William Frederick, Lake Jackson;
Endsley, Donald John, Freeport, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 27. 8. 1969

DT 1621848

ORIGINAL INSPECTED

© 6.71 109 826/1232

11/80

952 1621-113901-3

Dipl.-Ing. F. Weickmann, Dr. Ing. A. Weickmann, Dipl.-Ing. H. Weickmann

Dipl.-Phys. Dr. K. Fincke Patentanwälte

MN

MÜNCHEN 27, MOHLSTRASSE 12, TELEFON 41921/22

1621848

Case 10 456-F

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, Mich. / U. S. A.

Verfahren zum Überziehen von Gegenständen

Die Erfindung betrifft das Überziehen von Gegenständen mit Mischpolymerisaten von Äthylen und Acrylsäure.

Das Überziehen von Substraten mit Olefinpolymerisaten und Mischpolymerisaten wird seit langem in großem Maßstab durchgeführt. Häufig wird der Überzug nach dem sog. Heißschmelz-Strangpreßverfahren hergestellt. Bei dieser Art von Verfahren wird das Olefinpolymerisat geschmolzen, das geschmolzene Polymerisat durch ein schlitzförmiges Mundstück unter Bildung eines geschmolzenen Films des Polymerisats extrudiert und der geschmolzene Film auf das Substrat gebracht, welches überzogen werden soll. Dieses Verfahren hat zahl-

BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 2 -

reiche Nachteile, zu denen die schlechte Haftung zwischen Polymerisat und Substrat gehört. In den meisten Fällen wird jedoch eine gute Haftung des Polymerisats am Substrat als wesentlich angesehen. Es wurde bereits mitgeteilt, daß eine verbesserte Haftung erhalten werden kann, indem das Verfahren bei sehr hohen Temperaturen, z.B. 300 bis 320°C, durchgeführt wird. Nach diesem Verfahren wurde jedoch nicht der gewünschte Haftfestigkeitsgrad erhalten, und außerdem entstanden neue Probleme. Wenn beispielsweise Substrate mit Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisaten überzogen werden, verursachen die hohen Temperaturen eine Verminderung in der Abriebfestigkeit, einen unerwünschten Gewichtsverlust und einen auf die Zersetzung des Mischpolymerisates zurückzuführenden Geruch. Bei Anwendung niedrigerer Temperaturen, z.B. 200 bis 250°C, um Gewichtsverlust und Geruch zu vermeiden, kann die Mischpolymerisatschicht leicht vom Substrat abgezogen werden.

Diese Nachteile werden weitgehend oder vollständig durch das erfindungsgemäße Verfahren beseitigt, welches darin besteht, daß gewöhnliche Mischpolymerisate (Random-Mischpolymerisate) von Äthylen und einer Acrylsäure bei einer Temperatur zwischen 105 und 250°C in Form eines dünnen,

109826/1232

BAD ORIGINAL

geschmolzenen Filmes extrudiert werden, welcher auf ein Substrat, wie eine Platte, einen Film oder eine Folie, gebracht wird, welches vor und/oder nach dem Aufbringen des Äthylenmischpolymerisats auf das Substrat auf eine Temperatur von 80 bis 250°C erhitzt wurde.

Unter der Bezeichnung "eine Acrylsäure", wie sie hier in der Beschreibung verwendet wird, wird eine α, β -monoäthylenisch ungesättigte Monocarbonsäure mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen verstanden. Repräsentative Beispiele für diese Säuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Äthacrylsäure, Krotonsäure, Isokrotonsäure, Tiglinsäure (α -Methylkrotonsäure) und Angelicasäure. Acrylsäure selbst wird bevorzugt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Mischpolymerisate sind gewöhnliche Mischpolymerisate (Random-Mischpolymerisate) und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Einwirkung hoher Drücke, wie 500 bis über 1000 at im Bereich von 100 bis 400°C auf eine Mischung von Äthylen und einer Acrylsäure in Gegenwart eines geeigneten, frei-Radikale liefernden Katalysators, wie Lauroylperoxyd, Di-tert.-butylperoxyd und α, α' -Azobisdiisobutyronitril. Derartige Mischpolymerisate haben

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 4 -

Molekulargewichte im Bereich von etwa 600 bis 100 000, und die Acrylsäure liegt im Mischpolymerisat im Bereich von 3 bis 20%, vorzugsweise 8%, vor.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren überzogenen Substrate können nicht-metallische Stoffe, wie Holz, Papier, Pappe, Weilpappe, Leder, Gewebe, Cellophan, Glas, Schaum, Kunststoff und dergl., oder metallische Materialien, wie Aluminium und Stahl, sein. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polymerisatüberzüge von wesentlich verbesserte Haftung auf diesen Substraten erhalten, ohne merkliche Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Überzugs.

Die Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung in Zusammenhang mit der beigelegten Zeichnung. In dieser stellen dar:

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Verfahrens zur Herstellung des überzogenen Substrats gemäß dem Verfahren der Erfindung, und

Fig. 2 einen Schnitt durch einen Film, eine Platte oder dergl., in der das Substrat auf einer Seite erfindungsgemäß mit einem Äthylen-Acryl-Mischpolymerisat überzogen wurde.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 5 -

In Fig. 1 der Zeichnung wird ein Mittel zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt, Wie man sieht, wird das zu überziehende Substrat 1, welches vorteilhaft eine Metallfolie, ein Gewebe oder eine Papierbahn sein kann, von irgendeiner geeigneten Quelle, wie z.B. einer Abgabewalze 2, den Heizwalzen 3 und 4 zugeführt. Nach dem Erhitzen auf eine Temperatur zwischen etwa 80 und etwa 250°C durch diese Walzen, wird das erhitzte Substrat 1 sogleich mit geschmolzenem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat überzogen, welches im Extruder 5 enthalten ist. Der Extruder 5, der von jeder gewünschten oder üblichen Bauart sein kann, ist zur kontinuierlichen Abgabe des geschmolzenen Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisats auf die Oberfläche des Substrats als verhältnismäßig dünne Folie 8 durch eine Austrittsöffnung 7, die im Extrudermundstück 6 vorgesehen ist, eingerichtet. Das erhitzte Substrat 1 wird direkt unter und unmittelbar neben der Austrittsöffnung 7 des Mundstücks 6 durchgeführt. Im allgemeinen ist es von Vorteil, das Polymerisat im Extruder bei einer ausreichend hohen Temperatur zu halten, die sicherstellt, daß es nach dem Passieren des Mundstücks und Erreichen der Oberfläche des erhitzten Substrats in geschmolzenem Zustand verbleibt. Im allgemeinen ist es er-

BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 6 -

erwünscht, das geschmolzene Polymerisat im Extruderlauf auf einer Temperatur von 105 bis 250°C zu halten, und bei Verlassen der Mundstücklippen durch die Austrittsöffnung 7 soll ungefähr die gleiche Temperatur vorliegen. Diese Temperatur stellt sicher, daß das Polymerisat bei Berührung mit dem erhitzten Substrat in geschmolzenem Zustand ist. Diese Temperatur verschlechtert die gewünschten physikalischen Eigenschaften des Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisatüberzugs jedoch nicht wesentlich oder beeinflusst sie in anderer Weise nachteilig.

Unmittelbar nach dem Aufbringen auf die Oberfläche des erhitzten Substrats 1 wird das geschmolzene Mischpolymerisat zusammengedrückt und mit dem Substrat fest verbunden, indem das überzogene Substrat 11 durch den Spalt zwischen zwei gegenläufigen Druckwalzen durchgeschickt wird, die aus einer Stahlwalze 9 und einer Walze 10 bestehen, welche eine Kunststoffoberfläche aus Polytetrafluoräthylen aufweist und die durch geeignete Mittel angetrieben werden und in den durch die Pfeile gezeigten Richtungen laufen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Walze 10 einen Oberflächenüberzug von Polytetrafluoräthylen aufweist. Es wurde festgestellt, daß die Verwendung einer derartigen Walze ver-

-BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 7 -

bessere Überzüge mit höherer Geschwindigkeit ergibt und es gleichzeitig erlaubt, dünnere Überzüge bei niedrigeren Strangpreßtemperaturen, d.h. bei Temperaturen wesentlich unter 250°C aufzubringen.

Nach dem Aufpressen an der Stelle wird das überzogene Substrat 11 gekühlt und verfestigt durch die stählernen Abschreckwalzen 12 und 13, die auf einer Temperatur unter dem Klebpunkt des Polymerisats gehalten werden, wobei diese Temperatur gewöhnlich im Bereich von etwa 0 bis etwa 70°C liegt.

Wahlweise kann die Abschreckwalze 13 durch eine stählerne Heizwalze ersetzt werden. Es wurde nämlich gefunden, daß eine anschließende Wärmebehandlung des gekühlten Substrats bei einer Temperatur von etwa 80 bis 250°C eine noch bessere Haftung des Polymerisatüberzugs auf dem Substrat ergibt und außerdem Verschlechterungen des Überzugs vermindert, wobei diese Nacherhitzung von Vorteil ist, unabhängig davon, ob das Substrat vor der Aufbringung der Äthylenmischpolymerisatschicht vorerhitzt wurde oder nicht.

Nach dem Abkühlen und Verfestigen kann das gekühlte Produkt, welches nunmehr praktisch Raumtemperatur aufweist,

109826/1232

BAD ORIGINAL

- 1621848

- 8 -

von irgendwelchen geeigneten Mitteln oder in irgendeiner gewünschten Weise aufgenommen werden, beispielsweise kann es unter Führungswalzen 14 gezogen und einer Aufnahmewalze 15 zugeführt werden, auf welcher das überzogene Produkt in Fig. 1 der Zeichnung aufgewickelt gezeigt wird. Gegebenenfalls kann es natürlich direkt, ohne dazwischen aufgenommen zu werden, irgendeiner nachfolgenden Weiterbearbeitung oder Verarbeitung zugeführt werden.

Unter den Bedingungen der Praxis kann die Austrittsöffnung 7 des Mundstücks 6 eine Dicke von ungefähr 5,08 bis 7,62 mm aufweisen, und der Abstand zur Walze 9 am Berührungspunkt kann 2,5 bis 15,2 cm betragen, bei Extrusions- und Überzugsgeschwindigkeiten, die ausreichen, um einen Überzug mit einer Dicke von 0,025 mm zu erzeugen. Der Überzug auf dem überzogenen Substrat 11 kann jedoch in der Dicke zwischen 0,006 und 0,25 mm oder mehr schwanken, je nach den für das Fertigprodukt verlangten Schutzeigenschaften sowie nach den gewünschten Kosten.

Fig. 2 zeigt schematisch eine Schnittansicht der überzogenen Struktur 11, die nach dem in Fig. 1 gezeigten Verfahren hergestellt wurde, wobei ein Äthylen-Acrylsäure-Überzug 8 fest mit einem geeigneten Substrat 1 verbunden wurde.

BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 9 -

Beim Heißschmelz-Extrusionsverfahren der Erfindung können der Schmelze auch kleinere Mengen von Stoffen, wie Farbstoffen, Pigmenten, Stabilisatoren, Gleitmitteln, anderen Harzen als dem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat, Füllstoffen und dergl., zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Beispiel 1

Eine Aluminiumfolie mit einer Breite von 40,6 cm und einer Dicke von 0,2 mm wurde von einer Vorratarolle zugeführt und auf 175°C vorerhitzt, indem die Folie über ein Paar erhitzte Walzen, wie in Fig. 1 gezeigt, geleitet wurde. Die vorerhitzte Folie wurde mit einer linearen Geschwindigkeit von 15 m/min unter einem messerförmigen Extrudermundstück durchgeführt, welches ein geschmolzenes Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat mit einer Temperatur von 218°C von den Mundstücklippen auf die Oberfläche der vorerhitzten Folie aufbrachte.

Das zum Überziehen verwendete Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat enthielt 9,1% Acrylsäure und hatte einen Schmelzindex von 3,58 decig/min.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 10 -

Die mit dem Mischpolymerisat überzogene Folie wurde dem Spalt von zwei Walzen zugeführt, die aus einer stählernen Gegendruckwalze von 20 cm Durchmesser und einer mit Polytetrafluoräthylen überzogenen Druckwalze von 5,71 cm Durchmesser bestanden, durch die das geschmolzene Mischpolymerisat an Ort und Stelle gepreßt und laminiert wurde. Die überzogene Folie wurde dann gekühlt, indem sie über ein Paar stählerne Abschreckwalzen von 20 cm Durchmesser, die bei einer Temperatur von etwa 65°C betrieben wurden, geführt wurde. Nach dem Abkühlen wies die erhaltene beschichtete Folie eine festhaftende Schicht aus Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat von 0,05 mm Dicke auf, und wurde von einer Vorratsrolle aufgenommen.

Die mit dem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat überzogene Aluminiumfolie wies eine Haftfestigkeit von 71,4 kg/m auf, gemessen nach dem Perkins-Southwich-Haftungstest nach den TAPPI-Verfahren.

Wenn im Gegensatz hierzu die gleiche Aluminiumfolie in der oben beschriebenen Weise beschichtet wurde, jedoch unter Weglassen der Vorheizung der Aluminiumfolie, wies der Überzug eine Haftfestigkeit von 50,89 kg/m auf. Eine Erhöhung

BAD ORIGINAL

109828/1232

1621848

- 11 -

der Strangpreßtemperaturen in den Bereichen von 300 bis 320°C zur Verbesserung der Haftung des Mischpolymerisats verursachte einen unerwünschten Verlust an Abriebfestigkeit und eine Zersetzung des Mischpolymerisats zusammen mit Bildung einer sehr unerwünschten Färbung.

Beispiel 2

Eine Kraftpapierbahn von 18,1 kg/Ries mit einer Breite von 40,6 cm wurde von einer Vorratsrolle zugeführt und auf 120°C vorerhitzt durch Führen über ein Paar erhitzte Walzen, wie in Fig. 1 gezeigt. Die vorerhitzte Papierbahn wurde mit einer linearen Geschwindigkeit von 15 m/min unter einem messerförmigen Extrudermundstück durchgeführt, welches ein geschmolzenes Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat mit einer Temperatur von 260°C von den Mundstücklippen auf die Oberfläche der vorerhitzten Papierbahn aufbrachte.

Das zum Überziehen verwendete Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat enthielt 11,9% Acrylsäure und hatte einen Schmelzindex von 4,2 decig/min.

Das mit dem Mischpolymerisat überzogene Papier wurde in den Spalt zwischen zwei Walzen eingeführt, die aus einer

109826/1232

BAD ORIGINAL

16.21848

- 12 -

Stahlrückdruckwalze von 20 cm Durchmesser und einer mit Polytetrafluoräthylen überzogenen Druckwalze von 5,71 cm Durchmesser bestanden, durch die das geschmolzene Mischpolymerisat an die Stelle gepreßt und laminiert wurde. Die beschichtete Folie wurde dann abgekühlt, indem sie über ein Paar stählerne Abschreckwalzen von 20 cm Durchmesser geführt wurde, die bei einer Temperatur unter dem Klebpunkt des Mischpolymerisats, d.h. bei etwa 65°C gehalten wurden. Nach dem Abkühlen wies die erhaltene überzogene Papierbahn eine festhaftende, 0,019 mm dicke Schicht von Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat auf und wurde auf eine Vorratswalze aufgenommen.

Die mit Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat überzogene Papierbahn wies eine Falzfestigkeit bzw. Berstfestigkeit von 2,0 kg/cm² auf, gemessen mit dem Perkins-Southwich Verbindungsprüfgerät nach den TAPPI-Verfahren.

Im Gegensatz hierzu hatte der Überzug, wenn das gleiche Papiersubstrat in gleicher Weise wie beschrieben, jedoch unter Weglassen der Vorerhitzung des Papiersubstrats beschichtet wurde, eine Falzfestigkeit von 1,76 kg/cm².

BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 13 -

Beispiel 3

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von 0,2 mm auf 148°C vorgeheizt. Nach dem Beschichten mit einem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat, welches 11,9% Acrylsäure aufwies und einen Schmelzindex von 4,2 decig/min hatte, wurden Streifen der beschichteten Aluminiumfolie in einem Ofen bei 250°C unterschiedliche lange nacherhitzt, wie in Tabelle I gezeigt wird.

Die Streifen wurden dann 1 Stunde in siedendes Xylol gebracht, um die Wirkung dieser Nacherhitzungsbehandlung auf die Bildung löslicher polymerer Zersetzungsprodukte zu bestimmen, die während des Überzugs^{ziehens} gebildet wurden. Die Werte in Tabelle I zeigen, daß das Erhitzen der beschichteten Aluminiumfolie nach dem Aufbringen des Überzugs wesentlich die Bildung polymerer Zersetzungsprodukte verringert. Die Verringerung ist bei einer gegebenen Temperatur der Erhitzungsdauer proportional.

10982671232

BAD ORIGINAL

1621848

- 14 -

Tabelle I

Nacherhitzungsdauer bei 250°C (Minuten)	Polymerisatgewichtsverlust (mg)
0	161,7
1	81,5
2	36,4
10	3,7

Beispiel 4

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde eine Aluminiumfolie von 0,18 mm Dicke mit einem 0,018 mm dicken Überzug aus einem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat mit einer Geschwindigkeit von 22,5 m/min überzogen. Das Mischpolymerisat enthält 4% Acrylsäure und hatte einen Schmelzindex von 6,7 decig/min. Die Aluminiumfolie wurde jedoch nicht vorerhitzt. Die Temperatur des geschmolzenen Mischpolymerisats betrug im Moment des Strangpressens von den Mundstückklippen 273°C. Streifen der beschichteten Aluminiumfolie wurden in einem Ofen bei 250°C verschieden lange nacherhitzt, wie in Tabelle II unten gezeigt wird.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 15 -

Streifen der beschichteten Aluminiumfolie wurden 1 Stunde in siedendes Xylol gebracht, um die Menge an löslichen polymeren Zersetzungsprodukten zu bestimmen, die während des Aufbringens des Überzugs gebildet wurden. Die Werte in der nachstehenden Tabelle II zeigen, daß das Erhitzen der überzogenen Aluminiumfolie nach dem Aufbringen des Überzugs den Löslichkeitsverlust wesentlich verminderte, wobei die Verminderung bei einer gegebenen Temperatur der Erhitzungsdauer proportional war.

Tabelle II

<u>Nacherhitzungsdauer bei 250°C</u> <u>(Minuten)</u>	<u>% Polymerisatverlust nach</u> <u>Kochen in Xylol</u>
1	92,7
2	65,7
10	56,2

Im Gegensatz hierzu wies eine in gleicher Weise mit dem gleichen Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat ohne Vor- oder Nacherhitzung überzogene Aluminiumfolie einen Polymerisatverlust von 99,9% auf, wenn sie 1 Stunde in Xylol gekocht wurde.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 16 -

Beispiel 5

Nach dem Verfahren von Beispiel 1 wurde eine Aluminiumfolie von 0,2 mm Dicke auf 160°C vorerhitzt. Die Folie wurde dann mit einem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat überzogen, welches 11,9% Acrylsäure enthielt und einen Schmelzindex von 4,2 decig/min aufwies. Die Temperatur des von den Mundstücklippen extrudierten, geschmolzenen Mischpolymerisats betrug 218°C.

Die Aluminiumfolie, die mit einem 0,06 mm dicken Überzug des Mischpolymerisats versehen war, wurde anschließend bei 250°C nacherhitzt. Dann wurde die beschichtete Folie hinsichtlich Abriebfestigkeit und Kratzfestigkeit untersucht.

Die Abriebfestigkeit wurde mit einem Standard Taber-Abriebprüfgerät mit 1000 g Gewicht auf dem Prüfer bestimmt. Die Nadellochbildung wurde nach je 25 Umdrehungen des Prüfgerätes mit Cuprisulfat geprüft. Es wurden zwei Parallelversuche an überzogenen Folien durchgeführt, und in jedem Fall waren 1200 Umdrehungen des Prüfgerätes erforderlich, bevor im Mischpolymerisatüberzug eine Nadellochbildung auftrat.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 17 -

Die Kratzfestigkeit wurde mit einem Hoffman Härteprüfgerät vorgenommen. Ein Streifen der mit dem Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat überzogenen Aluminiumfolie wurde für den Versuch verwendet und benötigte 5 g zum Durchbrechen des Überzugs.

Im Gegensatz hierzu erforderte eine Aluminiumfolie, die mit dem gleichen Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat in gleicher Weise überzogen wurde, die jedoch weder vorerhitzt noch nacherhitzt worden war, nur 4 g Druck zum Durchbrechen des Überzugs.

In ähnlicher Weise, wie in Beispiel 5 beschrieben, kann jedes metallisches Substrat, wie Eisen, Stahl, Zinn und dergl., und jedes der oben erwähnten nicht-metallischen Substrate mit Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisaten unter Herstellung von überzogenen Substraten beschichtet werden, die festhaftende Überzüge aufweisen.

BAD ORIGINAL

109826/1232

1621848

- 18 -

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Überziehen von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß (a) ein geschmolzenes gewöhnliches Mischpolymerisat von Äthylen, welches 3 bis 20 Gew.% einer α , β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen enthält, in Form eines dünnen, geschmolzenen Films extrudiert und auf das Substrat gebracht wird, und (b) die aufgebrachte Mischpolymerisatschicht auf normale Temperatur abgekühlt wird, um den Film auf dem Substrat zu verfestigen, unter Bildung einer festhaftenden Mischpolymerisatschicht auf dem Substrat, wobei das Substrat vor und/oder nach den obigen Verfahrensstufen auf eine Temperatur zwischen 80 und 250°C erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen-Mischpolymerisat 4 bis 15 Gew.% der α , β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäure enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die α , β -äthylenisch ungesättigte Monocarbonsäurekomponente des Äthylen-Mischpolymerisats aus Acrylsäure besteht.

109826/1232

BAD ORIGINAL

1621848

- 19 -

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Äthylen-Mischpolymerisat bei einer Temperatur zwischen 105 und 250°C extrudiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das beschichtete Substrat auf eine Temperatur zwischen etwa 80 und etwa 250°C erhitzt wird, nachdem das Substrat mit dem Äthylen-Mischpolymerisat überzogen wurde.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein metallisches Substrat überzogen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminium überzogen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht-metallisches Substrat überzogen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Papier überzogen wird.

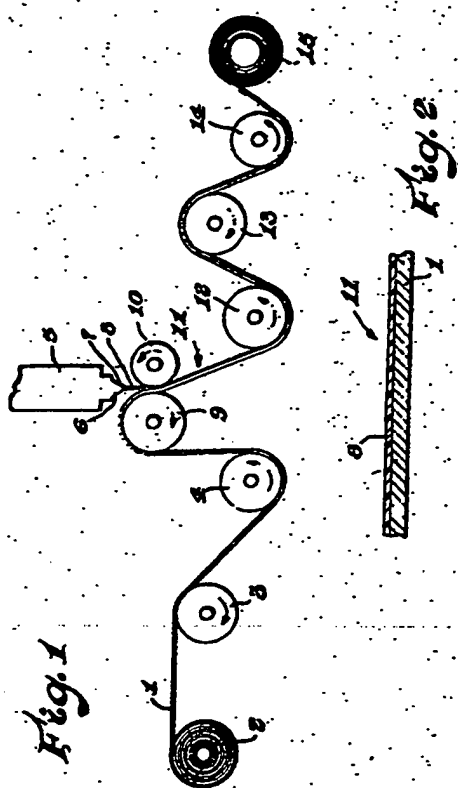
109826/1232

BAD ORIGINAL

Le 30 rseite

21

1621848



75 0 5-08 AT: 03.10.1966 DT: 24.06.1971

109826/1232

German Patent No. 1 621 848

Job No.: 889-90941

Ref.: DPM02-3284

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 1 621 848
(Offenlegungsschrift)

German Cl.: 75 c, 5/08
Filing No.: P 16 21 848.7 (D 51230)
Filing Date: October 3, 1966
Publication Date: June 24, 1971

METHOD FOR COATING OF OBJECTS

Inventors: William Frederick Smith, Lake Jackson; Donald John Endsley, Freeport, Texas (USA)
Applicant: The Dow Chemical Co., Midland, Michigan (USA)
Representative: F. Weickmann, H. Weickmann, K. Fincke, patent attorneys, Munich
Notification according to Article 7, ' 1 paragraph 2 No. 1 of the Law of September 4, 1967 (BGBl. I, page 960): August 27, 1969

The invention concerns coating of objects with mixed polymers of ethylene and acrylic acid.

Coating of substrates with olefin polymers and mixed polymers has long been carried out on a large scale. The coating is often produced according to the so-called hot-melt extrusion process. In this type of process, the olefin polymer is melted, the molten polymer extruded through a slit-like opening to form a molten polymer film and the molten film applied to the substrate that is to be coated. This process has numerous drawbacks, among which are poor adhesion between the polymer and substrate. In most cases, however, good adhesion of the polymer to the substrate is considered essential. It has already been reported that improved adhesion can be obtained by running the process at very high temperatures, for example

300-320°C. According to this process, however, the desired degree of adhesion strength was not achieved and new problems also arose. If, for example, substrates are coated with ethylene-acrylic acid mixed polymers, the high temperatures cause a reduction in wear resistance, an undesired weight loss and odor attributed to decomposition of the mixed polymer. When lower temperatures are used, for example, 200-250°C, in order to avoid weight loss and odor, the mixed polymer layer can be easily removed from the substrate.

These shortcomings are largely or fully eliminated by the process according to the invention, which consists of extruding the usual mixed polymers (random mixed polymers) of ethylene and acrylic acids at a temperature between 105 and 250°C in the form of a thin molten film, which is applied to the substrate, such as a plate, film or foil, which was heated to a temperature of 80-250°C before and/or after application of the ethylene mixed polymer onto the substrate.

"An acrylic acid," as used here in the description, is understood to mean an α,β -monoolefinically unsaturated monocarboxylic acid with 3-7 carbon atoms. Representative examples of such acids are acrylic acid, methacrylic acid, ethacrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, tiglic acid (α -methylcrotonic acid) and angelic acid. Acrylic acid itself is preferred.

The mixed polymers used in the process according to the invention are ordinary mixed polymers (random mixed polymers) and can be produced according to known methods, for example by the action of high pressures, such as 500 to more than 1000 atm in the range from 100 to 400°C, on a mixture of ethylene and an acrylic acid in the presence of an appropriate catalyst that supplies free radicals, such as lauroyl peroxide, di-tert-butyl peroxide and α,α -azobisdiisobutyronitrile. Such mixed polymers have molecular weights in the range from about 600 to 100,000 and the acrylic acid is present in the mixed polymer in the range from 3 to 20%, preferably 8%.

The substrates coated according to the method of the invention can be nonmetallic substances, such as wood, paper, paperboard, corrugated cardboard, leather, fabric, cellophane, glass, foam, plastic, etc., or metallic materials, like aluminum and steel. Polymer coatings of significantly improved adhesion to the substrates are obtained according to the method of the invention without a noticeable deterioration of the physical properties of the coating.

The advantages of the invention are apparent from the following descriptions in conjunction with the appended drawings. In the drawings:

Figure 1 shows a schematic view of a process for production of the coated substrate according to the method of the invention and

Figure 2 shows a section through a film, a plate or the like in which the substrate was coated on one side according to the invention with an ethylene-acrylic acid mixed polymer.

A means to execute the method according to the invention is shown in Figure 1 of the drawing. As is apparent, the substrate 1 being coated, which can advantageously be a metal foil, a fabric or paper web, is fed from any appropriate source, like a delivery roll 2 to the heating rolls 3 and 4. After heating to a temperature between about 80 and about 250°C by these rolls, the heated substrate 1 is immediately coated with the molten ethylene-acrylic acid mixed polymer, which is contained in extruder 5. The extruder 5 which can be of any desired or conventional design is set up for continuous delivery of the molten ethylene-acrylic acid mixed polymers to the surface of the substrate as a relatively thin film 8 through an outlet opening 7 provided in the extruder nozzle 6. The heated substrate 1 is passed directly beneath and right next to the outlet openings 7 and nozzle 6. In general, it is advantageous to keep the polymer in the extruder at a sufficiently high temperature, which ensures that it remains in the molten state after passing through the nozzle and reaching the surface of the heated substrate. It is generally desirable to keep the molten polymer in the extruder path at a temperature of 105-250°C and roughly the same temperature should be present on leaving the nozzle lips through the outlet opening 7. This temperature ensures that the polymer is in the molten state upon contact with the heated substrate. This temperature, however, does not cause a significant deterioration in the desired physical properties of the ethylene-acrylic acid mixed polymer, nor does it adversely influence these properties in other ways.

Immediately after application of the heated substrate 1 onto the surface, the molten mixed polymer is compressed and firmly bonded to the substrate, in which the coated substrate 11 is sent through the gap between two opposite pressure rolls that consist of a steel roll 9 and a roll 10 having a plastic surface made of polytetrafluoroethylene and driven by appropriate devices and running in the directions shown by the arrows. It is particularly advantageous if the roll 10 has a surface coating of polytetrafluoroethylene. It was found that the use of such a roll gives improved coatings with higher speed and at the same time permits thinner coatings to be applied at lower extrusion temperatures, i.e., at temperatures well below 250°C.

After being applied by pressure to the site, the coated substrate 11 is cooled and solidified by the steel quenching rolls 12 and 13 that are kept at a temperature below the adhesion point of the polymer, this temperature ordinarily lying in the range from about 0 to about 70°C.

As an alternative, the quenching roll 13 can be replaced by a steel heating roll. It was found that subsequent heat treatment of the cooled substrate at a temperature from about 80 to 250°C produces even better adhesion of the polymer coating to the substrate and also reduces deterioration of the coating, this final heating being advantageous, regardless of whether the substrate was preheated before application of the ethylene mixed polymer layer or not.

After cooling and solidification, the cooled product, which now is almost at room temperature, is taken up by any appropriate device or in any desired manner, for example, it can

be pulled under guide rolls 14 and fed to a take-up roll 15 on which the coated product is shown wound up in Figure 1 of the drawing. Optionally, it can naturally be taken up directly and fed to any subsequent further treatment or processing.

Under practical conditions, the outlet opening 7 of nozzle 6 can have a thickness of about 5.08-7.62 mm and the spacing to roll 9 at the contact point can amount to 2.5-15.2 cm at extrusion and coating speeds that are sufficient to produce a coating with a thickness of 0.025 mm. The coating on the coated substrate 11, however, can deviate in thickness between 0.006 and 0.25 mm or more, depending on the protective properties required for the finished product and the desired cost.

Figure 2 schematically shows a sectional view of the coated structure 11 produced according to the method depicted in Figure 1, in which an ethylene-acrylic acid coating 8 was firmly bonded to an appropriate substrate 1.

In the hot-melt extrusion process of the invention, smaller amounts of substances such as dyes, pigments, stabilizers, lubricants, resins other than ethylene-acrylic acid mixed polymer, fillers, etc., can be added to the melt.

The following examples explain the invention further.

Example 1

An aluminum foil with a width of 40.6 cm and a thickness of 0.2 mm was fed from a supply roll and heated to 175°C, in which the foil was passed over a pair of heated rolls, as shown in Figure 1. The preheated foil was driven with a linear speed of 15 m/min beneath a blade-like extruder nozzle that applied a molten ethylene-acrylic acid mixed polymer with a temperature of 218°C from the nozzle lips to the surface of the preheated foil.

The ethylene acrylic acid mixed polymer used for coating contained 9.1% acrylic acid and had a melt-flow index of 3.58 dg/min.

The foil coated with the mixed polymer was fed to the gap between two rolls that consisted of a steel counterpressure roll 20 cm in diameter and a pressure roll coated with polytetrafluoroethylene 5.71 cm in diameter, through which the molten mixed polymer was pressed and laminated on site. The coated foil was then cooled, guiding it over a pair of steel quenching rolls 20 cm in diameter which were operated at a temperature of about 65°C. After cooling, the obtained coated foil had an adherent layer of ethylene-acrylic acid mixed polymer 0.05 mm thick and was taken up by a supply roll.

The aluminum foil coated with the ethylene-acrylic acid mixed polymer had an adhesion strength of 71.4 kg/m measured according to the Perkins-Southwich adhesion test according to the TAPPI method.

If, in contrast to this, the same aluminum foil was coated in the aforementioned manner, but omitting preheating of the aluminum foil, the coating had an adhesion strength of 50.89 kg/m. An increase in extrusion temperatures in the range from 300 to 320°C to improve adhesion of the mixed polymer caused an undesired loss in wear resistance and decomposition of the mixed polymer together with formation of a very undesired coloration.

Example 2

A kraft paper web of 18.1 kg/ream with a width of 40.6 cm was fed by a supply roll and preheated to 120°C by passing over a pair of heated rolls, as shown in Figure 1. The preheated paper web was passed at a linear speed of 15 m/min beneath a blade-like extruder nozzle that applied a molten ethylene-acrylic acid mixed polymer with a temperature of 260°C from the nozzle lips to the surface of the preheated paper web.

The ethylene-acrylic acid mixed polymer used for coating contained 11.9% acrylic acid and had a melt-flow index of 4.2 dg/min.

The paper coated with the mixed polymer was introduced into the gap between two rolls consisting of steel pressure rolls 20 cm in diameter and of a pressure roll coated with polytetrafluoroethylene 5.71 cm in diameter with which the molten mixed polymer was pressed and laminated on site. The coated sheet was then cooled, passing it over a pair of steel punching rolls 20 cm in diameter which were kept at a temperature below the adhesion point of the mixed polymer, i.e., at about 65°C. After cooling, the obtained coated paper web had an adherent 0.019 mm thick layer of ethylene-acrylic acid mixed polymer and was taken up by a supply roll.

The paper web coated with ethylene-acrylic acid mixed polymer had a folding resistance or rupture strength of 2.0 kg/cm² measured with the Perkins-Southwich test apparatus according to the TAPPI method.

In contrast to this, the coating had a folding resistance of 1.76 kg/cm² if the same paper substrate was coated in the same manner as described but omitting preheating of the paper substrates.

Example 3

According to the method of Example 1, an aluminum foil with a thickness of 0.2 mm was preheated to 148°C. After coating with an ethylene-acrylic acid mixed polymer having 11.9% acrylic acid and a melt-flow index of 4.2 dg/min, strips of the coated aluminum foil were heated for different lengths of time in a furnace at 250°C as shown in Table 1.

The strips were then introduced into boiling xylene for 1 h in order to determine the effect of this final heat treatment on formation of soluble polymer decomposition products that were formed during coating. The values in Table 1 show that heating of the coated aluminum foil

after application of the coating significantly reduces the formation of polymer decomposition products. The reduction is proportional to the heating time at a given temperature.

Table 1

Final heating time at 250°C (min)	Polymer weight loss (mg)
0	161.7
1	81.5
2	36.4
10	3.7

Example 4

According to the method of Example 1, an aluminum foil 0.18 mm thick was coated with a 0.018-mm-thick coating of ethylene-acrylic acid mixed polymer at a rate of 22.5 m/min. The mixed polymer contained 4% acrylic acid and had a melt-flow index of 6.7 dg/min. The aluminum foil, however, was not preheated. The temperature of the molten mixed polymer at the time of extrusion from nozzle lips was 273°C. Strips of the coated aluminum foil were finally heated in a furnace at 250°C for different times, as shown below in Table 2.

Strips of the coated aluminum foil were introduced into boiling xylene for 1 h in order to determine the amount of soluble polymer decomposition products that formed during application of the coating. The values in the following Table 2 show that heating of the coated aluminum foil after application of the coating significantly reduced the solubility loss, the reduction being proportional to the heating time at a given temperature.

Table 2

Final heating time at 250°C (min)	% polymer loss after boiling in xylene
1	92.7
2	65.7
10	56.2

In contrast to this, an aluminum foil coated in the same manner with the same ethylene-acrylic acid mixed polymer without pre- or final heating had a polymer loss of 99.9% if boiled for 1 h in xylene.

Example 5

According to the method of Example 1, an aluminum foil 0.2 mm thick was preheated to 160°C. The foil was then coated with an ethylene-acrylic acid mixed polymer containing 11.9%

acrylic acid and having a melt-flow index of 4.2 dg/min. The temperature of the molten mixed polymer extruded from the nozzle lips was 218°C.

The aluminum foil provided with a 0.06-mm-thick coating of mixed polymer was then finally heated at 250°C. The coated foil was then investigated with respect to wear resistance and scratch resistance.

The wear resistance was determined with a standard Taber wear test instrument with 1000 g weight on the tester. Needle perforation was checked after 25 revolutions of the test instrument with copper sulfate. Two parallel experiments were conducted on the coated foils and in each case 1200 revolutions of the test instrument were required before needle perforation occurred in the mixed polymer coating.

The scratch resistance was determined with a Hoffman hardness tester. A strip of the aluminum foil coated with the ethylene-acrylic acid mixed polymer was used for the experiment and required 5 g to perforate the coating.

In contrast to this, an aluminum foil that was coated in the same manner with the same ethylene-acrylic acid mixed polymer, but which had been neither preheated nor heated afterward, required only 4 g of pressure to perforate the coating.

In similar fashion to that described in Example 5, any metal substrate, such as iron, steel, tin, etc., and any of the aforementioned nonmetallic substrates can be coated with ethylene-acrylic acid mixed polymers to produce coated substrates that exhibit adherent coatings.

Claims

1. Method for coating a substrate, characterized by the fact that (a) a molten ordinary mixed polymer of ethylene containing 3-20 wt% of an α,β -olefinically unsaturated monocarboxylic acid with 3-7 carbon atoms is extruded in the form of a thin molten film and applied to the substrate and (b) the applied mixed polymer layer is cooled to normal temperature in order to solidify the film on the substrate with formation of an adherent mixed polymer layer on the substrate, in which the substrate is heated to a temperature between 80 and 250°C before and/or after the above process steps.

2. Method according to Claim 1, characterized by the fact that the ethylene mixed polymer contains 4-15 wt% of the α,β -olefinically unsaturated monocarboxylic acid.

3. Method according to Claim 1 or 2, characterized by the fact that the α,β -olefinically unsaturated monocarboxylic acid component of the ethylene mixed polymer consists of acrylic acid.

4. Method according to one of Claims 1-3, characterized by the fact that the ethylene mixed polymer is extruded at a temperature between 105 and 250°C.

5. Method according to one of Claims 1-4, characterized by the fact that the coated substrate is heated to a temperature between about 80 and about 250°C after the substrate has been coated with the ethylene mixed polymer.

6. Method according to one of Claims 1-5, characterized by the fact that a metal substrate is coated.

7. Method according to Claim 6, characterized by the fact that aluminum is coated.

8. Method according to one of Claims 1-5, characterized by the fact that a nonmetallic substrate is coated.

9. Method according to Claim 8, characterized by the fact that paper is coated.

//insert figs//